

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 1 年    3 月 1 4 日  
Date of Application:

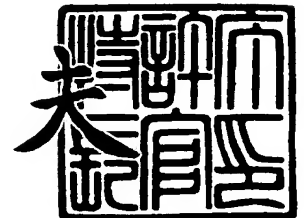
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 6 ]


出      願      人                      J F E ス チ ール 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康





【書類名】 特許願

【整理番号】 2000-00693

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 15/08

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会  
社内

    【氏名】 山中 洋一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会  
社内

    【氏名】 岩佐 浩樹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日本鋼管株式会  
社内

    【氏名】 渡辺 真介

【特許出願人】

    【識別番号】 000004123

    【氏名又は名称】 日本鋼管株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100116230

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中濱 泰光

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 000642

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1



【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012724

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
【発明の名称】 容器用フィルムラミネート金属板  
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルの構成単位の 93 モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つ X 線回折測定により得られる (100) 面の結晶サイズ  $\chi$  が 6.0 nm 以下である二軸延伸ポリエスエステルフィルムを樹脂フィルム A、また前記二軸延伸ポリエスエステルフィルムであって、さらに質量比で樹脂に対して 0.1～2.0% のワックス成分を含有するポリエスエステルフィルムを樹脂フィルム B としたとき、容器成形後に容器内面側になる金属板の表面に樹脂フィルム B、容器外面側になる面に樹脂フィルム A をラミネートしたことを特徴とする容器用フィルムラミネート鋼板。

【請求項 2】 ワックス成分として、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項 3】 ラミネート後の樹脂フィルム A、樹脂フィルム B の複屈折率が 0.02 以下である領域が、金属板との接触界面からフィルム厚み方向に 5  $\mu$ m 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項 4】 ポリエステルの構成単位の 96 モル%以上がエチレンテレフタレート単位であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項 5】 樹脂フィルム A、樹脂フィルム B の面配向係数が 0.150 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項 6】 樹脂フィルム A、樹脂フィルム B のポリエステルの融点が 246℃以上、280℃以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【請求項 7】 樹脂フィルム B が少なくとも 2 層以上から構成され、該樹脂フィルム B は内容物と接する最上層にのみ、質量比で樹脂に対して 0.1～2.

0 % のワックス成分を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主として、食品缶詰の缶胴及び蓋に用いられるフィルムラミネート金属板に関するものである。さらに詳しくは、製缶工程での成形性及び密着性が良好であり、内容物充填後の内容物取り出し性及び味特性に優れる容器用フィルムラミネート金属板に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、食缶に用いられる金属缶用素材であるティンフリースチール（T F S）およびアルミニウム等の金属板には塗装が施されていた。この塗装を施す技術は、焼き付け工程が複雑であるばかりでなく、多大な処理時間を必要とし、さらに多量の溶剤を排出するという問題を抱えていた。そこで、これらの問題を解決するため、熱可塑性樹脂フィルムを加熱した金属板に積層する方法が数多く提案されている。

【 0 0 0 3 】

これらの提案の多くは、フィルムと基材である金属板の密着性及び成形性の改善に関するものであり、その技術的思想は、概ね①極性基を有するフィルム（ポリエステル樹脂等）の適用（例えば、特開昭 6 3 - 2 3 6 6 4 0 号公報等）、②フィルム表面へのコロナ放電等の処理による活性化等に代表される表面自由エネルギーの増大（例えば、特開平 5 - 2 0 0 9 6 1 号公報等）に関するものである。

【 0 0 0 4 】

前記で提案されているラミネート金属板を食品缶詰用途に使用すると、容器から内容物を取り出す際に、内容物が容器内面に強固に付着してしまい、内容物を取り出しにくいという問題がある。この問題は、消費者の購買意欲と密接に関係するため、内容物の取り出しやすさを改善することは、消費者の購買意欲を確保

する上で極めて重要である。それにもかかわらず、これまで内容物の取り出し易さの改善に対する考慮は全くなされていない。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

よって本発明は、上記事情を考慮し、内容物取り出し性を確保するとともに、容器加工に要求される成形性、密着性、味特性を兼ね備えた容器用フィルムラミネート金属板を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、その構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルからなり、X線回折測定により得られる(100)面の結晶サイズ $\chi$ が6.0nm以下である二軸延伸ポリエステルフィルムにワックス成分を添加することにより、成形性、加工後密着性、内容物取出し性および味特性に優れ、さらに品質安定性にも優れたフィルムラミネート金属板が得られることを見出した。すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

#### 【0007】

(1) ポリエステルの構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つX線回折測定により得られる(100)面の結晶サイズ $\chi$ が6.0nm以下である二軸延伸ポリエステルフィルムを樹脂フィルムA、また前記二軸延伸ポリエステルフィルムであって、さらに質量比で樹脂に対して0.1～2.0%のワックス成分を含有するポリエステルフィルムを樹脂フィルムBとしたとき、容器成形後に容器内面側になる金属板の表面に樹脂フィルムB、容器外面側になる面に樹脂フィルムAをラミネートしたことを特徴とする容器用フィルムラミネート鋼板。

#### 【0008】

(2) ワックス成分として、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有することを特徴とする前記(1)に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(3) ラミネート後の樹脂フィルムA、樹脂フィルムBの複屈折率が0.02以下である領域が、金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5 $\mu$ m未満であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

#### 【0009】

(4) ポリエステルの構成単位の96モル%以上がエチレンテレフタレート単位であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(5) 樹脂フィルムA、樹脂フィルムBの面配向係数が0.150以下であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(6) 樹脂フィルムA、樹脂フィルムBのポリエステルの融点が246℃以上、280℃以下であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のラミネート金属板。

#### 【0010】

(7) 樹脂フィルムBが少なくとも2層以上から構成され、該樹脂フィルムBは内容物と接する最上層にのみ、質量比で樹脂に対して0.1～2.0%のワックス成分を含有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明ではフィルム(樹脂フィルムA、樹脂フィルムB)にポリエステルフィルムを使用し、ポリエステルはその構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位である。レトルト処理等の熱処理の後で味特性を良好にする点で、エチレンテレフタレート単位が93モル%以上であることが必要であり、96モル%以上であると金属缶に飲料を長期充填しても味特性が良好であるのでより好ましく、98モル%以上であることがさらに好ましい。なお、本発明で味特性が良好とは、缶の内容物の香り成分がフィルムに吸着したりフィルムからの溶出物に

よって内容物の風味がそこなわれない程度をいう。

【0012】

また、味特性を損ねない範囲で他のジカルボン酸成分、グリコール成分を共重合してもよく、ジカルボン酸成分としては、例えば、ジフェニルカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。

【0013】

一方、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の指環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

【0014】

また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

【0015】

本発明で用いるポリエステルに少量含有される成分としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、セバシン酸、ダイマー酸などがある。

【0016】

本発明では、上記ポリマを2種以上ブレンドして使用してもかまわない。本発明で用いるフィルムは特性を大きく損ねない範囲でイソフタル酸を共重合しても良いが、経時での耐衝撃性、味特性低下の点から、イソフタル酸を含有しないポリエステルであることが好ましい。

【0017】

本発明で用いるフィルムは、構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレ



ート単位であるポリエステルを二軸延伸化することが必要である。二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれであってもよい。二軸延伸フィルムは、ラミネート性の点、すなわち、ラミネート時に多少の温度のばらつきがあっても、ラミネート後の成形性・耐衝撃性の変動を低減し、より安定して良好な成形性と耐衝撃性を得ることができる点から、X線回折測定により得られる(100)面の結晶サイズ $\chi$ が6.0 nm以下であることが必要であり、好ましくは4.5 nm以下である。4.5 nm以下でも結晶サイズ $\chi$ はより小さい方が好ましい。現時点で入手可能なフィルムの結晶サイズ $\chi$ は3.5 nm以上であり、本発明者等はこの結晶サイズまでのフィルムについてラミネート性が良好であることを確認した。(100)面の結晶サイズ $\chi$ が6.0 nmを超えるとラミネート性が不十分であり、成形性・耐衝撃性の変動が大きくなる。ここで(100)面の結晶サイズ $\chi$ は、反射X線回折によりscherrerの式を用いて求められる。

#### 【0018】

6.0 nm以下の(100)面の結晶サイズは、フィルムを構成するポリマーや、添加物、さらに延伸条件、熱処理条件等により決定され、これらの条件を適切な条件に設定することにより達成できる。例えば、熱処理温度を低くしたり、熱処理時間を短くしたりすることが良いが、フィルムに要求される特性を満たす範囲でなければならない。

#### 【0019】

本発明で用いるフィルムは、よりラミネート性、味特性を向上させる点からポリエステルの固有粘度が0.50 dl/g以上が好ましく、さらに好ましくは0.60 dl/g以上、特に好ましくは0.63 dl/g以上である。固有粘度が0.50 dl/g未満ではオリゴマの溶出などにより味特性が悪化するため好ましくない。

#### 【0020】

また、本発明では、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム(樹脂フィルムB)が、質量比で樹脂に対して0.1~2.0%のワックス成分を含有するポリエステルフィルムであることを規定する。添加物としてワックス成分を含有させる理由は、①フィルムの表面エネルギーを低下させることと、②フィルム表面

への潤滑性付与である。①の効果によってフィルムに内容物が密着し難くなり、②の効果によってフィルム表面の摩擦係数を低下させることでもって内容物の取出し性を飛躍的に向上させることが可能となる。

#### 【0021】

0.1%以上に限定した理由は、0.1%未満となると、上記の①、②の効果が乏しくなり、内容物の取出し性が劣るためである。また、2.0%以下に限定した理由は、2.0%を超えると内容物取出し性がほぼ飽和してしまい特段の効果が得られないとともに、フィルム成膜技術的にも困難な領域であり生産性に乏しくコスト高を招いてしまうためである。

#### 【0022】

添加するワックス成分としては、有機・無機滑剤が使用可能であるが、脂肪酸エステル等の有機滑剤が望ましく、なかでも植物ろうの一つであって天然ワックスであるカルナウバろう（主成分： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$ であり、この他種々脂肪族とアルコールからなる成分も含有する。）、あるいは、ステアリン酸エステルは上記の①、②効果が大きく、かつ分子構造上当該フィルムへの添加が容易であるため好適である。なお、前記したワックスを含有するポリエステルフィルムは、ポリエステルに所定量のワックスを配合した後、通常の成膜法により製造できる。

#### 【0023】

なお、以上の効果は、ワックス成分をフィルム表面に塗布することによっては得られない。食品缶詰等は、内容物充填後に殺菌のためレトルト処理を施すが、その際表面に予め塗布されたワックスが内容物に吸収されてしまうからである。本発明のようにフィルム内に添加した場合、レトルト処理の間に徐々にワックスが表面に濃化するためすべてが内容物に吸収されることなく、もって前記した効果を確実に発現することが可能となる。

#### 【0024】

また、金属板上にラミネートされた後の該フィルムの構造としては、複屈折率が0.02以下である領域を、金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5  $\mu\text{m}$ 未満とすることが望ましい。ラミネート金属板の製造は、フィルムを熱せられ

た金属板に接触させ圧着することで金属板界面のフィルム樹脂を熔融させ金属板に濡れさせることでフィルムとの接着を行うのが通常である。従って、フィルムと金属板との密着性を確保するためにはフィルムが熔融していることが必要であり、必然的にラミネート後の金属板と接する部分のフィルム複屈折率は低下することとなる。本発明に規定するようにこの部分のフィルム複屈折率が0.02以下であれば、ラミネート時のフィルム熔融濡れが十分であることを示し、従って優れた密着性を確保することが可能となる。

#### 【0025】

このようなポリエステル樹脂の複屈折率は、以下の測定手法にて求められる値を採用する。偏光顕微鏡を用いてラミネート金属板の金属板を除去した後のフィルムの断面方向のレタデーションを測定し、樹脂フィルムの断面方向の複屈折率を求める。フィルムに入射した直線偏光は、二つの主屈折率方向の直線偏光に分解される。この時、高屈折率方向の光の振動が低屈折率方向よりも遅くなり、そのためフィルム層を抜けた時点で位相差を生じる。この位相差をレタデーションRと呼び、複屈折率 $\Delta n$ との関係は、式(1)で定義される。

#### 【0026】

$$\Delta n = R / d \cdots (1)$$

但し、d:フィルム層の厚み

次に、レタデーションの測定方法について説明する。単色光を偏光板を通過させることで、直線偏光とし、この光をサンプル(フィルム)に入射する。入射された光は上記のように、レタデーションを生じるため、フィルム層を透過後、楕円偏光となる。この楕円偏光はセナルモン型コンペンセーターを通過させることにより、最初の直線偏光の振動方向に対して $\theta$ の角度をもった直線偏光となる。この $\theta$ を偏光板を回転させて測定する。レタデーションRと $\theta$ の関係は式(2)で定義される。

#### 【0027】

$$R = \lambda \cdot \theta / 180 \cdots (2)$$

但し、 $\lambda$ :単色光の波長

よって複屈折率 $\Delta n$ は、式(1)、(2)から導き出される式(3)で定義さ

れる。

#### 【0028】

$$\Delta n = (\theta \cdot \lambda / 180) / d \cdots (3)$$

また、上記に示す複屈折率が0.02以下の部分の厚みは、金属板との接触界面からフィルム厚み方向へ5 $\mu$ m未満の領域にすることが望ましい。この理由は以下のとおりである。

#### 【0029】

本発明で規定するフィルムは(100)面の結晶サイズを制御することにより優れた加工性を有するが、フィルムが完全熔融すると結晶構造が崩れるため、以後の加工・加熱処理において容易に結晶化が生じフィルムの加工性が劣化してしまう。一方、上記に示すようにフィルム密着性を確保するためには、フィルムの熔融濡れが必須となる。そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、フィルムが熔融した部分すなわちフィルムの複屈折率が0.02以下である部分の厚みを5 $\mu$ m未満に規制することで密着性を確保しつつ、加工性・耐衝撃性を高いレベルで両立することが可能となる。

#### 【0030】

さらに本発明で用いるフィルムは、面配向係数が、0.150以下であることが金属板のラミネート性やその後の成形性、耐衝撃性を良好とする点で好ましいが、特により一層ラミネート性を良好とする点で、0.145以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.140以下である。面配向係数が高すぎるとラミネート性のみならず成形性をも悪化させる。そのため缶成形後の味特性も低下する。

#### 【0031】

また本発明で用いるポリエステルの融点は、好ましくは246℃以上、280℃以下、さらに好ましくは250℃以上、275℃以下である。融点が246℃未満であると耐熱性が低下し好ましくないことがある。また融点が280℃を超えるとラミネート性、成形性が悪化し好ましくないことがある。

#### 【0032】

本発明で用いる二軸延伸ポリエステルフィルムの構成としては、単層、複層の

如何を問わない。複層構造とした場合は、内容物と接するフィルム（樹脂フィルム B）の最上層にワックスが添加されていることが必要であり、経済性等の面よりフィルムの最上層にのみワックスが添加されていることが望ましい。

#### 【0 0 3 3】

フィルムの厚さは、金属にラミネートした後の成形性、金属に対する被覆性、耐衝撃性、味特性の点で、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは  $8 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

#### 【0 0 3 4】

フィルム自体（積層フィルムを含む）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、単独及び／または各々を公知の溶融積層押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。

#### 【0 0 3 5】

この未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同じに延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

#### 【0 0 3 6】

次に、これらのフィルムを金属板にラミネートするときの製造法について述べる。本発明では、金属板をフィルムの融点を超える温度で加熱し、その両面に該樹脂フィルムを圧着ロール（以後ラミネートロールと称す）を用いて接触させ熱融着させる方法を用いる。

#### 【0 0 3 7】

ラミネート条件については、本発明に規定するフィルム構造が得られるものであれば特に制限されるものではない。例えば、ラミネート開始時の温度を  $280^{\circ}\text{C}$  以上とし、ラミネート時にフィルムの受ける温度履歴として、フィルムの融点

以上の温度で接してる時間を  $1 \sim 20 \text{ msec}$  の範囲とすることが好適である。このようなラミネート条件を達成するためには、高速でのラミネートに加え接着中の冷却も必要である。ラミネート時の加圧は特に規定するものではないが、面圧として  $1 \sim 30 \text{ kgf/cm}^2$  が好ましい。この値が低すぎると、融点以上であっても時間が短時間であるため十分な密着性を得難い。また加圧が大きいとラミネート金属板の性能上は不都合がないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく設備的な強度が必要となり装置の大型化を招くため不経済である。

#### 【0038】

金属板としては、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができ、特に下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層皮膜を形成させた表面処理鋼板（いわゆる TFS）等が最適である。

#### 【0039】

TFS の金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量についても、特に限定されないが、加工後密着性・耐食性の観点から、何れも Cr 換算で、金属クロム層は  $70 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、クロム水酸化物層は  $10 \sim 30 \text{ mg/m}^2$  の範囲とすることが望ましい。

#### 【0040】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

厚さ  $0.18 \text{ mm}$ ・幅  $977 \text{ mm}$  の冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した鋼板を、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板を製造した。クロムめっきは、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  を含むクロムめっき浴でクロムめっき、中間リンス後、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{F}^-$  を含む化成処理液で電解した。その際、電解条件（電流密度・電気量等）を調整して金属クロム付着量とクロム水酸化物付着量を調整した。

#### 【0041】

次いで、図 1 に示す金属帯のラミネート装置を用い、前記で得たクロムめっき鋼板 1 を金属帯加熱装置 2 で加熱し、ラミネートロール 3 で前記クロムめっき鋼板 1 の一方の面に、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルム B）として、表 1 に示す各種フィルム 4 a、他方の面に、容器成形後に容器外面

側となる樹脂フィルム（樹脂フィルム A）として各種フィルム 4 b をラミネート（熱融着）しラミネート金属帯を製造した。容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム 4 a は、容器外面側になる樹脂フィルム 4 b にワックスを添加したものを使用した。ラミネートした樹脂フィルムの内容を表 1 に記載する。ラミネートロール 3 は内部水冷式とし、ラミネート中に冷却水を強制循環し、フィルム接着中の冷却を行った。

#### 【0 0 4 2】

なお、使用した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性は、下記の（1）～（4）の方法により、また、以上の方法で製造したラミネート金属板の特性は、下記の（5）～（10）の方法により、測定、評価した。（1）、（2）はラミネート前の原板フィルムの特性である。（2）の特性はラミネート後も変わらない。

#### 【0 0 4 3】

##### （1）結晶サイズ $\chi$

（1 0 0）面の結晶サイズは  $\chi$  を反射 X 線回折により、scherrer の式を用いて求めた。ここで測定 X 線波長は 0.15418 nm（Cu K  $\alpha$ ）であり、（1 0 0）面の回折はブラッグ角約 12.7° に観測された。

#### 【0 0 4 4】

##### （2）ポリエステルの融点

ポリエステルを結晶化させ、示差走査熱量計（パーキン・エルマー社製 DSC-2 型）により、10℃/min の昇温速度で測定した。

#### 【0 0 4 5】

##### （3）面配向係数

ナトリウム D 線（波長 589 nm）を光源として、アッペ屈折計を用いて、長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率（それぞれ  $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$ ）を測定し、面配向係数  $f_n$  を、 $f_n = (N_x + N_y) / 2 - N_z$  で計算して求めた。なお、測定は、ラミネート後の金属板の任意の位置：10箇所について行い、その平均値を面配向係数とした。

#### 【0 0 4 6】

##### （4）ポリエステルの複屈折率

偏光顕微鏡を用いてラミネート金属板の金属板を除去した後のフィルムの断面方向のレタデーションを測定し、フィルムの断面方向の複屈折率を求めた。

#### 【0047】

##### (5) 内容物取り出し性

絞り成形機を用いて、ラミネート金属板を、絞り工程で、ブランク径：100 mm、絞り比（成形前径／成形後径）：1.88でカップ成形した。続いて、このカップ内に、卵・肉・オートミールを均一混合させた内容物を充填し、蓋を巻締め後、レトルト処理（130℃×90分間）を行った。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして2、3回手で振って内容物を取り出した後にカップ内側に残存する内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出し易さの程度を評価した。

（評点について）

◎：内容物の取り出しが容易であり、取り出し後のカップ内面に付着物が無い状態。

○：手で振るだけでは内容物の取出しが困難であるが、スプーン等により容易に取り出すことができ、取り出し後のカップ内面に付着物がほとんど無い状態。

×：手で振るだけでは内容物の取り出しが困難であり、スプーン等で掻き出さないと内容物が取り出せず、取り出し後のカップ内面に多くの付着物が認められる状態。

#### 【0048】

##### (6) 成形性

ラミネート金属板にワックス塗布後、直径179 mmの円板を打ち抜き、絞り比1.60で浅絞り缶を得た。次いで、この絞りカップに対し、絞り比2.10及び2.80で再絞り加工を行った。この後、常法に従いドーミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックインーフランジ加工を施し深絞り缶を成形した。このようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、フィルムの損傷程度を目視観察した。

（評点について）

◎：成形後フィルムに損傷なく、フィルム剥離も認められない。



○：成形可能であるが、フィルム剥離が認められる。

×：缶が破損し、成形不可能。

#### 【0049】

##### (7) 密着性

上記(6)で成形可能であった缶に対し、缶胴部よりピール試験用のサンプル(幅15mm×長さ120mm)を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムを一部剥離し、引張試験機で剥離した部分のフィルムを、フィルムが剥離されたクロムめっき鋼板とは反対方向(角度：180°)に開き、引張速度30mm/minでピール試験を行い、密着力を評価した。なお、密着力測定対象面は、缶内面側とした。

(評点について)

◎：0.15kgf/15mm以上。

○：0.10kgf/15mm以上、0.15kgf/15mm未満。

×：0.10kgf/15mm未満。

#### 【0050】

##### (8) 耐衝撃性

上記(6)で成形可能であった缶に対し、水を満中し、各試験について10個ずつを高さ1.25mから塩ビタイル床面へ落とした後、電極と金属缶に6Vの電圧をかけて3秒後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求めた。

(評点について)

◎：0.01mA未満。

○：0.01mA以上、0.1mA未満。

×：0.1mA以上。

#### 【0051】

##### (9) 品質安定性

上記(8)耐衝撃性について、測定値の標準偏差を求め、変動係数を、標準偏差/測定値×100(%)から算出し、以下のように評価した。

(評点について)

○：10%未満。

×：10%以上。

【0052】

(10) 味特性

上記(6)で成形可能であった缶に120℃×30分のレトルト処理を行った後、香料水溶液 d-リモネン 25 ppm 水溶液を 350 ml 充填し、40℃密封後 45 日放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

◎：臭気にまったく変化がみられない。

○：臭気にほとんど変化はみられない。

△：臭気にやや変化がみられる。

×：臭気に変化が大きくみられる。

【0053】

評価結果を表 2 に記載した。

【0054】

【表 1】

| 区分    | 原板フィルム                 |                            |                          |              |                                 |                              | ラミネート後フィルムの<br>複屈折率0.02以下の層厚み<br>( $\mu\text{m}$ ) |           |   |
|-------|------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------|---------------------------------|------------------------------|--|-----------|---|
|       | フィルム                   | エチレン<br>テレフタレート単位<br>(モル%) | ワックス<br>種類               | 添加量<br>(質量%) | フィルム<br>厚み<br>( $\mu\text{m}$ ) | 融点<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 結晶サイズ<br>$x$<br>(nm)                               | 面配向<br>係数 |   |
| 発明例1  | PET <sup>1)</sup>      | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 255                          | 5.1  | 0.126     | 2 |
| 発明例2  | PET                    | 97                         | カルナウバ                    | 0.75         | 15                              | 253                          | 4.8  | 0.116     | 2 |
| 発明例3  | PET                    | 95                         | カルナウバ                    | 0.10         | 15                              | 251                          | 4.3  | 0.114     | 2 |
| 発明例4  | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 1.50         | 15                              | 255                          | 3.6  | 0.126     | 2 |
| 発明例5  | PET                    | 98                         | ステアリスステアレイ <sup>3)</sup> | 0.50         | 15                              | 255                          | 4.2  | 0.145     | 2 |
| 発明例6  | PET                    | 98                         | ステアリスステアレイ               | 0.75         | 15                              | 255                          | 4.5  | 0.129     | 2 |
| 発明例7  | PET                    | 98                         | シリコーン                    | 1.50         | 15                              | 255                          | 4.6  | 0.132     | 2 |
| 発明例8  | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 255                          | 4.6  | 0.122     | 2 |
| 発明例9  | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 255                          | 5.2  | 0.135     | 2 |
| 発明例10 | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 255                          | 4.7  | 0.135     | 2 |
| 発明例11 | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 255                          | 4.1  | 0.135     | 2 |
| 発明例12 | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 25                              | 255                          | 3.7  | 0.135     | 2 |
| 発明例13 | PET                    | 97                         | カルナウバ                    | 0.50         | 12                              | 251                          | 4.8  | 0.148     | 2 |
| 発明例14 | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 255                          | 5.0  | 0.147     | 4 |
| 発明例15 | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 255                          | 5.2  | 0.138     | 1 |
| 発明例16 | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 255                          | 4.9  | 0.148     | 8 |
| 発明例17 | 二層PET                  | 98                         | カルナウバ<br>(上層のみ添加)        | 0.50         | 1(上層)/14(下層)                    | 255                          | 4.6  | 0.135     | 2 |
| 発明例18 | 二層PET                  | 98                         | カルナウバ<br>(上層のみ添加)        | 0.75         | 3(上層)/12(下層)                    | 255                          | 4.6  | 0.135     | 2 |
| 発明例19 | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 255                          | 4.8  | 0.152     | 2 |
| 比較例1  | PET                    | 98                         | —                        | —            | 15                              | 255                          | 4.1  | 0.145     | 2 |
| 比較例2  | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.05         | 15                              | 255                          | 4.6  | 0.148     | 2 |
| 比較例3  | PET                    | 98                         | ステアリスステアレイ               | 0.05         | 15                              | 255                          | 4.2  | 0.135     | 2 |
| 比較例4  | PET/(12) <sup>2)</sup> | 87                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 229                          | 3.9  | 0.135     | 2 |
| 比較例5  | PET                    | 89                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 230                          | 4.0  | 0.142     | 2 |
| 比較例6  | PET                    | 98                         | カルナウバ                    | 0.50         | 15                              | 255                          | 7.0  | 0.132     | 2 |

1)PET:ポリエチレンテレフタレート 2)PET/(12):イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート(数字は共重合%)

3)ステアリスステアレイ:ステアリン酸エステル(C18-C18) 4)ワックスは容器内面側になる樹脂フィルムの上に添加

【0055】

【表2】

| 区分    | 評価結果         |     |     |      |       |
|-------|--------------|-----|-----|------|-------|
|       | 内容物<br>取り出し性 | 成形性 | 密着性 | 耐衝撃性 | 品質安定性 |
| 発明例1  | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例2  | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例3  | ○            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例4  | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例5  | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例6  | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例7  | ○            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例8  | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例9  | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例10 | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例11 | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例12 | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例13 | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例14 | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例15 | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例16 | ◎            | ○   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例17 | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例18 | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 発明例19 | ◎            | ○   | ◎   | ◎    | ○     |
| 比較例1  | ×            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 比較例2  | ×            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 比較例3  | ×            | ◎   | ◎   | ◎    | ○     |
| 比較例4  | ◎            | ◎   | ○   | ○    | △     |
| 比較例5  | ◎            | ◎   | ○   | ○    | △     |
| 比較例6  | ◎            | ◎   | ◎   | ◎    | ×     |

【0056】

表1及び表2に示すように、本発明範囲の発明例は、いずれも品質安定性に優れ良好な特性を示した。

【0057】

本発明例において、ワックス成分としてカルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有するものは内容物取り出し性がより優れる。フィルムの複屈折率

の値が 0. 0 2 以下である領域が金属板との接触界面から厚さが 5  $\mu$  m 未満であると成形性がより優れる。

#### 【0 0 5 8】

これに対し、本発明の範囲を外れる比較例は、内容物取り出し性、味特性が不良であり、または品質安定性が劣っていた。

#### 【0 0 5 9】

##### 【発明の効果】

本発明によるラミネート金属板は、内容物取り出し性、成形性、密着性、味特性が良好で品質安定性にも優れ、絞り加工等を行う容器用素材、特に食缶容器用素材として好適である。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

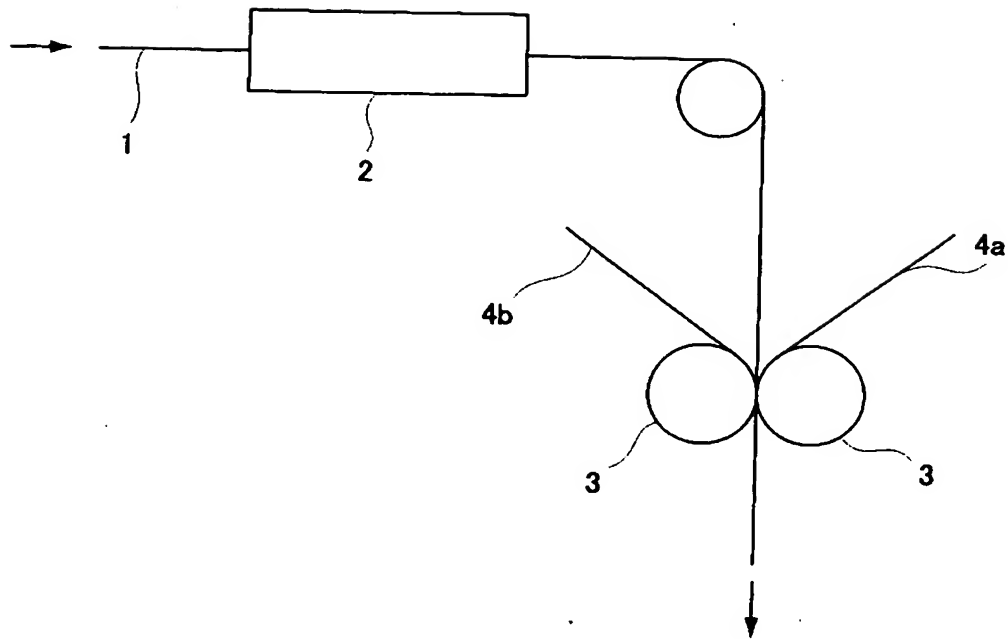
金属板のラミネート装置の要部を示す図。

##### 【符号の説明】

- 1 金属板（クロムめっき鋼板）
- 2 金属帯加熱装置
- 3 ラミネートロール
- 4 a、4 b フィルム

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内容物取り出し性を確保するとともに、容器加工に要求される成形性、密着性、味特性を兼ね備えた容器用フィルムラミネート金属板を提供する。

【解決手段】 ポリエステルの構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つX線回折測定により得られる(100)面の結晶サイズ $\chi$ が6.0nm以下である二軸延伸ポリエステルフィルムを樹脂フィルムA、また前記二軸延伸ポリエステルフィルムであって、さらに質量比で樹脂に対して0.1～2.0%のワックス成分を含有するポリエステルフィルムを樹脂フィルムBとしたとき、容器成形後に容器内面側になる金属板の表面に樹脂フィルムB、容器外面側になる面に樹脂フィルムAをラミネートした容器用フィルムラミネート鋼板。

【選択図】 図1

認定・付加情報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 6 |
| 受付番号    | 5 0 1 0 0 3 5 9 4 8 6    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第六担当上席 0 0 9 5           |
| 作成日     | 平成 1 3 年 3 月 1 5 日       |

< 認定情報・付加情報 >

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成13年 3月14日 |
|-------|-------------|

次頁無



【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

【整理番号】 2000-00693

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 71456

【承継人】

【識別番号】 000001258

【氏名又は名称】 J F E スチール株式会社

【代表者】 數土 文夫

【提出物件の目録】

【物件名】 商業登記簿謄本（J F E スチール） 1

【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 8 0

【物件名】 商業登記簿謄本（J F E エンジニアリング） 1

【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 8 0

【物件名】 承継証明書 1

【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 8 0

【プルーフの要否】 要

**認 定 ・ 付 加 情 報**

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 6 |
| 受付番号    | 5 0 3 0 0 6 6 5 1 2 2    |
| 書類名     | 出願人名義変更届 (一般承継)          |
| 担当官     | 小菅 博 2 1 4 3             |
| 作成日     | 平成 1 5 年 6 月 2 日         |

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

|          |                       |
|----------|-----------------------|
| 【提出日】    | 平成15年 4月22日           |
| 【承継人】    | 申請人                   |
| 【識別番号】   | 000001258             |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 |
| 【氏名又は名称】 | J F E スチール株式会社        |

次頁無

特願 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 1 2 3 ]

1. 変更年月日      1 9 9 0 年    8 月 1 0 日  
    [変更理由]      新規登録  
          住 所      東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号  
          氏 名      日本鋼管株式会社
  
2. 変更年月日      2 0 0 3 年    4 月    1 日  
    [変更理由]      名称変更  
          住 所      東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号  
          氏 名      J F E エンジニアリング株式会社

特願 2 0 0 1 - 0 7 1 4 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 5 8 ]

1. 変更年月日      1 9 9 0 年    8 月 1 3 日  
    [変更理由]      新規登録  
                    住 所      兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番 2 8 号  
                    氏 名      川崎製鉄株式会社
  
2. 変更年月日      2 0 0 3 年    4 月    1 日  
    [変更理由]      名称変更  
                    住所変更  
                    住 所      東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号  
                    氏 名      J F E スチール株式会社